



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0018812 ✓
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 26일
Date of Application MAR 26, 2003 ✓

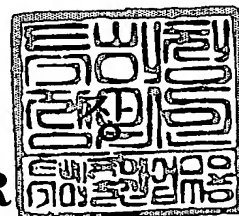
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 03 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.03.26
【발명의 명칭】	양면 금속 적층판 및 그의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Double-sided Metallic Laminate and Method for Preparing thereof
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박순용
【성명의 영문표기】	PARK, Soon Yong
【주민등록번호】	740822-1932122
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 386-1 LG아파트 3동 516호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안병인
【성명의 영문표기】	AHN, Byeong In
【주민등록번호】	700325-1227011
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지사원아파트 9동 301호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용준
【성명의 영문표기】	PARK, Yong Jun
【주민등록번호】	700412-1079311

【우편번호】	305-380
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 104-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	경유진
【성명의 영문표기】	KYUNG, You Jin
【주민등록번호】	741222-2058331
【우편번호】	152-093
【주소】	서울특별시 구로구 개봉3동 361-514/2
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고주은
【성명의 영문표기】	K0, Joo Eun
【주민등록번호】	761015-2624712
【우편번호】	150-044
【주소】	서울특별시 영등포구 당산동4가 유원아파트 4동 606호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송헌식
【성명의 영문표기】	SONG, Heon Sik
【주민등록번호】	570722-1036718
【우편번호】	305-308
【주소】	대전광역시 유성구 장대동 344 드림월드아파트 108동 801호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장세명
【성명의 영문표기】	JANG, Se Myung
【주민등록번호】	750207-1482224
【우편번호】	561-301
【주소】	전라북도 전주시 덕진구 송천1동 현대4차아파트 403동 1101호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
조인제 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	16 면	16,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	13 항	525,000 원
【합계】	570,000 원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】

【요약】

본 발명은 인쇄회로기판용 양면 금속 적층판 및 그 제조방법에 관한 것으로, 일면의 금속박층, 열팽창 계수가 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층 및 다른 일면의 금속박층으로 구성되어 유연성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 쉘(curl)을 방지하며, 접착제의 사용 없이도 우수한 접착력으로 적층화되어 소형 전자 기기의 인쇄회로기판용으로 적합하다.

【대표도】

도 1

【색인어】

인쇄회로기판, 저열팽창성 폴리이미드, 열가소성 폴리이미드, 적층금속판, 접착력, 쉘

【명세서】

【발명의 명칭】

양면 금속 적층판 및 그의 제조방법{Double-sided Metallic Laminate and Method for Preparing thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 양면 금속 적층판의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

* 도면의 주요한 부호에 대한 간단한 설명*

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1: 일면의 금속층 | 2: 저열팽창 폴리이미드의 수지층 |
| 3: 열가소성 폴리이미드의 수지층 | 4: 다른 일면의 금속층 |

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> 본 발명은 인쇄회로기판용 양면 금속 적층판 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속층 사이에 저열팽창성 폴리이미드의 수지층 및 열가소성 폴리이미드의 수지층으로 구성되어 유연성 및 내열성이 우수하고, 컬(curl)을 방지하며, 별도의 접착제의 사용 없이도 우수한 접착력으로 적층화된 회로기판용 금속 적층판에 관한 것이다.

<6> 전자기기의 소형화, 다기능화, 특히 휴대용 기기의 경박단소화에 따라 전자기기에 사용되고 있는 회로기판도 더욱 고밀도화가 요구되고 있으며, 이러한 요구를 충족하기 위하여 회로기판을 다층화하는 것이 일반적이다. 또한, 좁은 공간에 설치할 수 있도록 유연성을 부여한 플렉시블 인쇄회로기판(flexible printed-circuit base board)을 사용하기도 하고 동일한 공간

에서 많은 양의 회로를 얻기 위하여 선폭이 좁은 회로를 사용하기도 한다. 한편, 다층화를 위한 납땜으로 유발되는 환경문제로 납을 사용하지 않는 다층화를 위한 접착제에 대한 관심이 생기면서 회로기판을 위한 높은 접착력, 고내열성 및 저흡습율의 접착제가 요구되고 있다.

<7> 종래의 아크릴계 또는 에폭시계 접착제를 사용하여 폴리이미드 필름과 금속박을 접착시키는 금속 적층판은 다층화, 유연성, 높은 접착력 및 고내열성을 요구하는 회로기판에는 불충분하였다. 따라서, 접착제를 사용하지 않고 폴리이미드와 금속박을 직접 접착시키는 무접착제 타입의 플렉시블 금속 적층판이 개발되었다.

<8> 한편, 회로의 고밀도화를 위하여 폴리이미드 수지 양면에 금속박이 적층된 양면 금속 회로기판이 선호되고 있다.

<9> 일본국특허공개공보 공개번호 제평1-244,841호는 인쇄회로기판용 양면 금속 적층판의 제조에 관하여 게재하면서 열가소성 폴리이미드의 유리전이 온도가 250℃를 초과함으로써 열가소성 폴리이미드를 금속박과 적층할 경우 350℃ 이상의 고온이나, 50kg/cm² 이상의 고압 조건에서 시행해야 하는 문제점을 적시하고 있다.

<10> 또한, 미합중국특허 등록번호 제5,112,694호는 양면 금속 적층제에 관하여 게재하면서 금속박에 폴리이미드를 단층으로 코팅한 후 380℃ 이상의 온도와 20kg/cm² 이상의 압력 조건에서 또 다른 금속박을 라미네이션시키는 방법을 설명하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 고밀도, 유연성 및 내열성이 우수하면서도, 적층판에서 빈번하게 발생하는 켄(curl)을 방지하며, 접착제의 사용 없이도 우수한 접착력으로 적층화된 회로기판용 금속 적층판 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

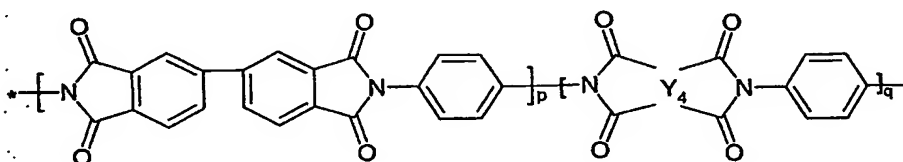
【발명의 구성 및 작용】

<12> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 일면의 금속층, 열팽창 계수가 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층 및 다른 일면의 금속층을 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 양면 금속 적층판을 제공한다.

<13> 상기 저열팽창성 폴리이미드는 하기 화학식 1의 공중합체가 될 수 있다.

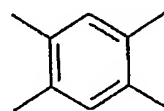
<14> [화학식 1]

<15>

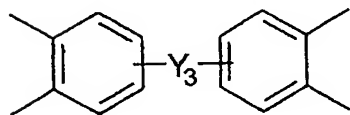


<16>

상기 화학식 1에서 $p > 1$, $q > 0$ 및 $p/q = 0.4 \sim 2.5$ 이고, Y_4 는



또는



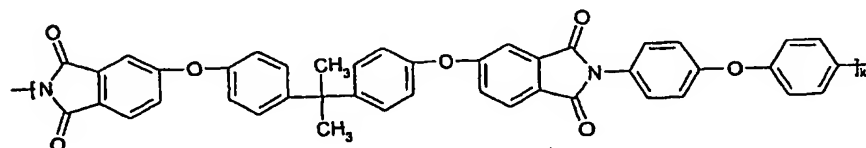
, Y_5 는 -, -O- 또는 -CO-이다.

<17> 상기 열가소성 폴리이미드의 유리전이온도는 200 내지 250°C 가 될 수 있다.

<18> 상기 열가소성 폴리이미드는 하기 화학식 2a, 화학식 2b, 화학식 2c, 및 화학식 2d를 포함하는 공중합체가 될 수 있다.

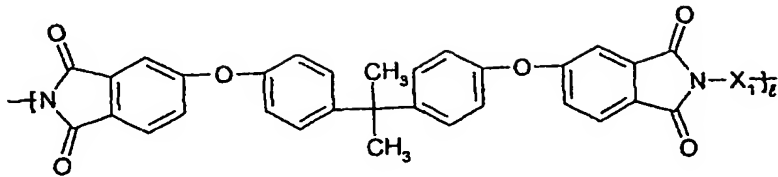
<19> [화학식 2a]

<20>



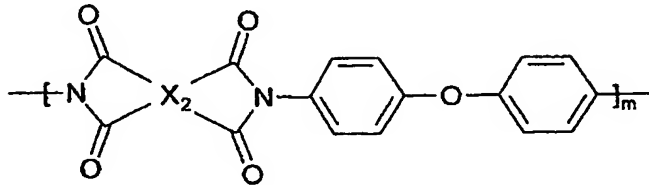
21> [화학식 2b]

22>



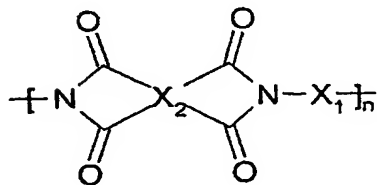
23> [화학식 2c]

24>

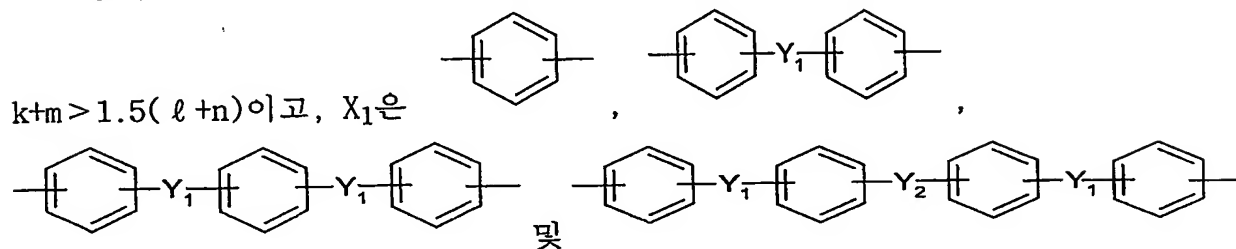


25> [화학식 2d]

26>



27> 상기 화학식 2a 내지 2d에서 $k \geq 1$, $l, m, n \geq 0$, $l = m = n \neq 0$, $k \geq l$, $k + l > 1.5(m + n)$ 및



28> 로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 또는 동시에 -, -O-,

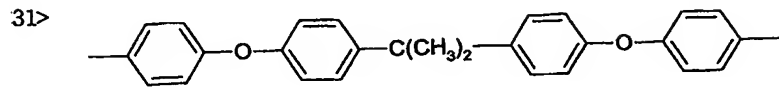
-CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂- 또는 -CONH-이고, X_2 는

또는

이며, Y_3 는 -, -O- 또는 -CO- 이다.

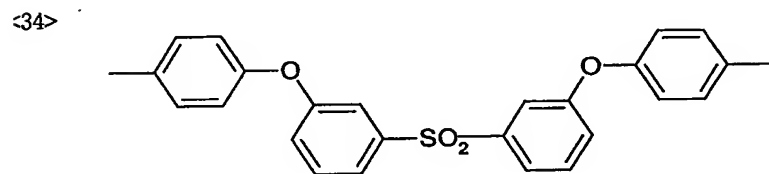
- 29> 상기 열가소성 폴리이미드는 화학식 2a 내지 2d에서 $m, n=0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 3인 공중합체가 될 수 있다.

30> [화학식 3]



- 32> 상기 열가소성 폴리이미드는 화학식 2a 내지 2d에서 $m, n=0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 4인 공중합체가 될 수 있다.

33> [화학식 4]



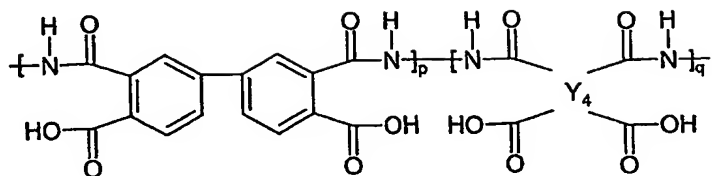
- 35> 상기 금속층들은 구리로 이루어질 수 있다.

- 36> 또한 본 발명은 양면 금속층의 일단면을 이루는 금속박 위에 열팽창 계수가 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 저열팽창성 폴리이미드의 전구체와 열가소성 폴리이미드의 전구체를 동시에 또는 순차적으로 도포한 후 건조 및 경화시켜 금속박층, 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층 순서로 적층된 단면 금속 적층판의 열가소성 폴리이미드의 수지층 표면에 양면 금속층의 다른 일단면을 이루는 금속박으로 라미네이션시키는 것을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법을 제공한다.

- 37> 상기 저열팽창성 폴리이미드의 전구체는 하기 화학식 5의 공중합체가 될 수 있다.

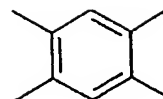
38> [화학식 5]

<39>

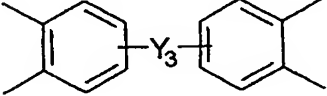


<40>

상기 화학식 5에서 $p > 1$, $q > 0$ 및 $p/q = 0.4 \sim 2.5$ 이고, Y_4 는



<41>

또는  Y_3 는 -, -O- 또는 -CO-이다.

<42>

상기 열가소성 폴리이미드의 유리전이온도는 200 내지 250℃가 될 수 있다.

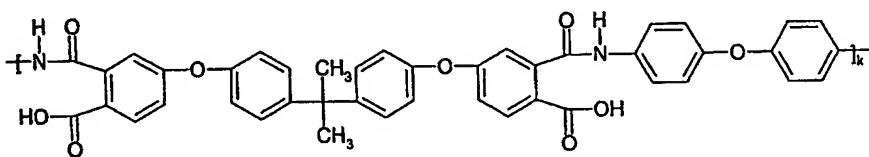
<43>

상기 열가소성 폴리이미드의 전구체는 하기 화학식 6a, 화학식 6b, 화학식 6c, 및 화학식 6d를 포함하는 공중합체가 될 수 있다.

<44>

[화학식 6a]

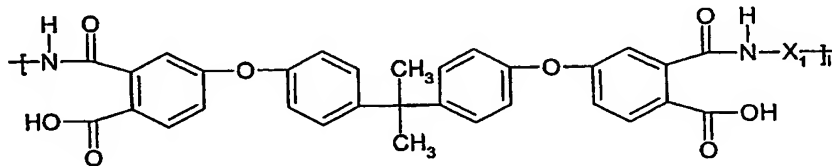
<45>



<46>

[화학식 6b]

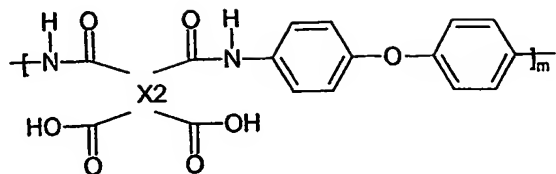
<47>



<48>

[화학식 6c]

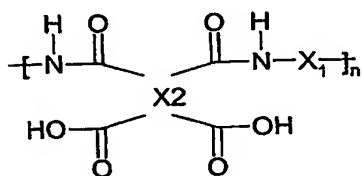
<49>



<50>

[화학식 6d]

<51>

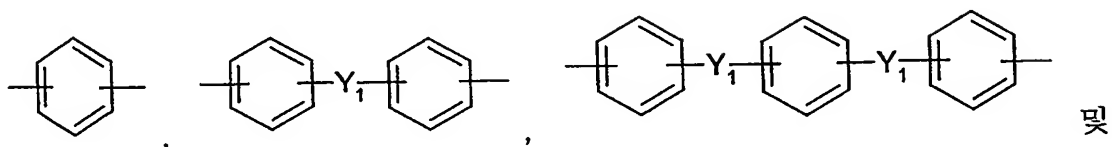


<52>

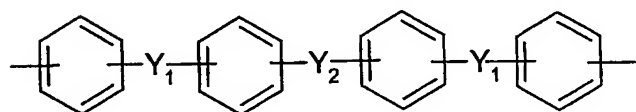
상기 화학식 6a 내지 6d에서 $k \geq 1$, $\ell, m, n \geq 0$, $\ell = m = n \neq 0$, $k \geq \ell$, $k + \ell > 1.5(m + n)$ 및

$k + m > 1.5(\ell + n)$ 이고, X_1 은

<53>

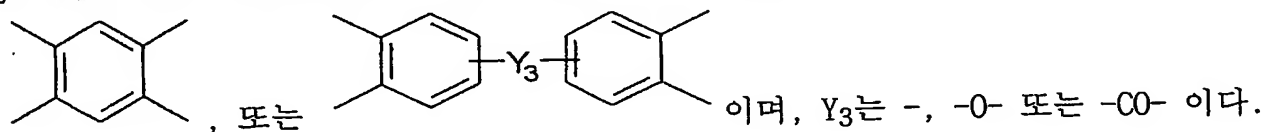


<54>



로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, Y_1 및

Y_2 는 각각 또는 독립적으로 -, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -CONH-이고, X_2 는



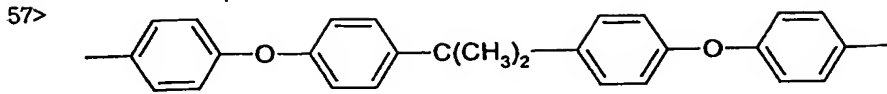
<55>

상기 열가소성 폴리이미드의 전구체는 화학식 6a 내지 6d에서 $m, n = 0$ 이고, X_1 이 하기 화

학식 7인 공중합체가 될 수 있다.

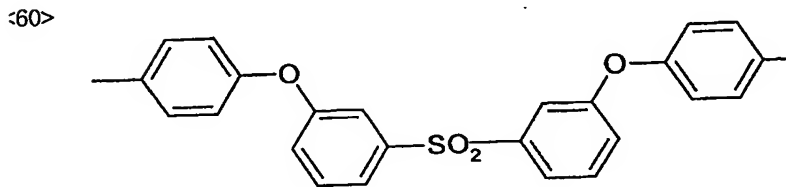
<56>

[화학식 7]



58> 상기 열가소성 폴리이미드의 전구체는 화학식 6a 내지 6d에서 $m, n=0, m, n=0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 8인 공중합체가 될 수 있다.

59> [화학식 8]



61> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

62> 본 발명은 인쇄회로기판의 고밀도화를 위한 회로기판에 있어서, 좁은 공간에서 설치하기 위한 유연성 및 내열성이 우수하면서도, 적층판에서 빈번하게 발생하는 켄(curl)을 방지하며, 접착제의 사용 없이도 우수한 접착력으로 적층화된 회로기판을 제공하기 위하여, 금속층 사이에 저열팽창성 폴리이미드의 수지층과 열가소성 폴리이미드의 수지층으로 이루어지는 양면 금속 적층판을 채택한다.

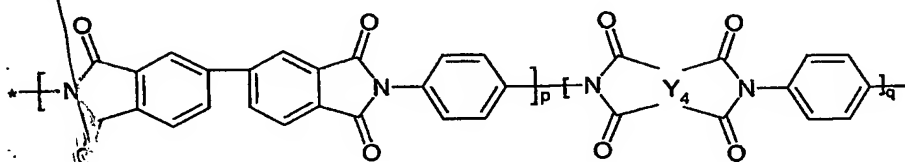
63> 상기 금속 적층판의 켄을 방지하기 위해서는 수지층의 열팽창 계수와 금속층의 열팽창 계수가 유사해야 한다. 따라서, 본 발명의 저열팽창성 폴리이미드의 열팽창 계수는 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 저열팽창성 폴리이미드의 열팽창 계수가 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 미만인 경우에는 금속층들 중의 한쪽면만을 에칭할 때 금속층을 안쪽으로 하는 켄이 생성되며, 열팽창 계수가 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상인 경우에는 수지층들 중의 한쪽면만을 에칭할 때 수지층을 안쪽

으로 하는 컵이 생성된다. 상기와 같은 저열팽창성 폴리이미드 수지층은 절연층으로 경화 전에는 접착력을 가져 금속박 위에 별도의 접착제 없이도 도포될 수 있다.

<64> 또한, 본 발명의 저열팽창성 폴리이미드는 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창 계수를 갖는 것이면, 그 종류를 특별히 제한하지 않지만, 하기 화학식 1의 폴리이미드가 낮은 흡습율을 지니기 때문에 더욱 바람직하다.

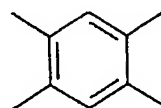
<65> [화학식 1]

<66>

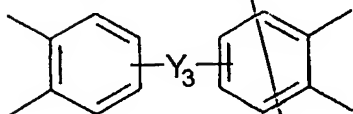


<67>

상기 화학식 1에서 $p > 1$, $q > 0$ 및 $p/q = 0.4 \sim 2.5$ 이고, Y_4 는



또는



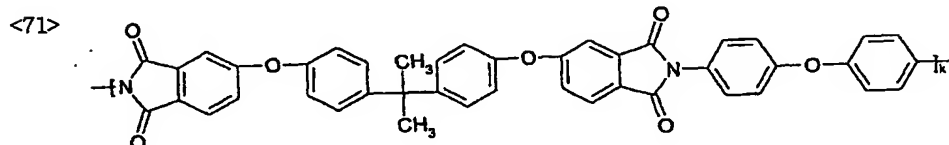
, Y_5 는 -, -O- 또는 -CO-이다.

<68> p/q 가 0.4 미만이면 폴리이미드 필름이 지나치게 강직해서 좁은 공간에서 사용하기 위한 플렉시블 회로기판용으로 부적합하고, 열팽창계수가 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 를 초과하게 되기 때문에 한쪽면의 금속층을 에칭했을 때 수지층을 안쪽으로 하는 컵이 생성된다. p/q 가 2.5를 초과하는 경우에는 폴리이미드 수지층이 쉽게 부서지며 열팽창 계수가 지나치게 커지게 되어 한쪽면의 금속층을 에칭했을 때 금속층을 안쪽으로 하는 컵이 생성된다.

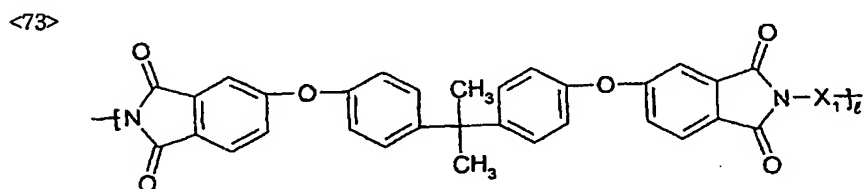
<69> 상기와 같은 저열팽창성 폴리이미드의 유리전이온도(T_g)는 400°C 이상으로, 금속박으로 라미네이션시키기 위해서는 그 이상의 온도까지 승온하여야 하나, 라미네이션 기계의 온도를

400℃ 이상까지 승온시키기 어려우며, 게다가, 400℃ 이상의 온도에서는 폴리이미드가 분해될 수가 있다. 따라서, 본 발명에서는 저열팽창성 폴리이미드 수지층 이외에 유리전이온도가 200 내지 250℃인 열가소성 폴리이미드 수지층을 채택한다. 열가소성 폴리이미드 수지는 유리전이 온도가 200 내지 250℃이고, 라미네이션에 의해서 금속을 접착시킬 수 있는 것이라면 그 종류를 특별히 제한하지는 않지만, 하기 화학식 2a, 2b, 2c, 및 2d를 포함하는 공충합체가 접착 조건이 까다롭지 않고 접착력이 우수하기 때문에 바람직하다.

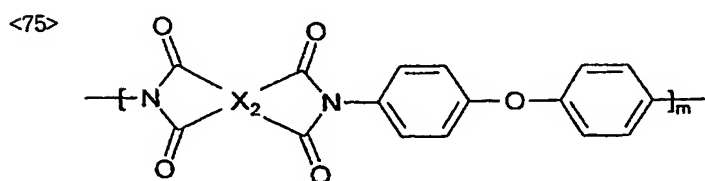
<70> [화학식 2a]



<72> [화학식 2b]

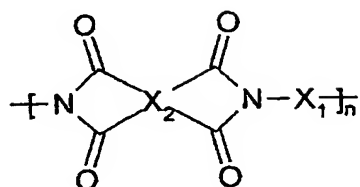


<74> [화학식 2c]



<76> [화학식 2d]

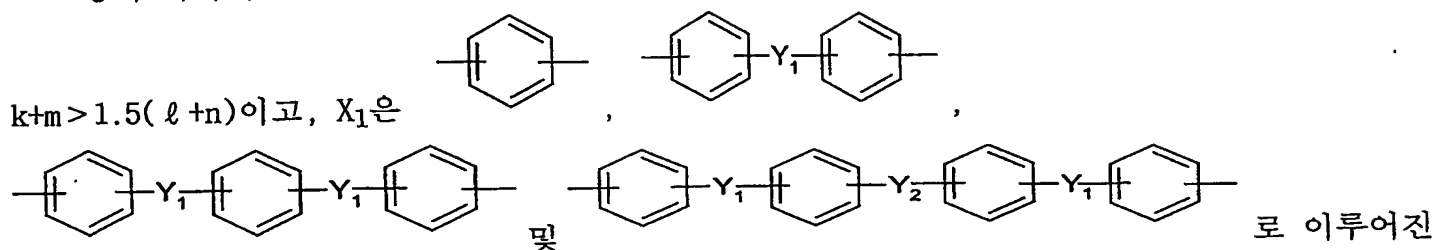
<77>



<78>

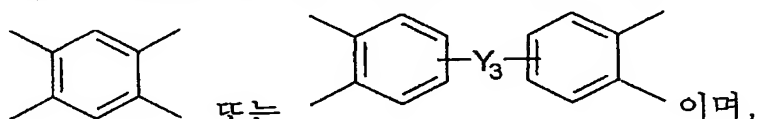
상기 화학식 2a 내지 2d에서 $k \geq 1$, $\ell, m, n \geq 0$, $\ell = m = n \neq 0$, $k \geq \ell$, $k + \ell > 1.5(m+n)$ 및

$k+m > 1.5(\ell+n)$ 이고, X_1 은



군으로부터 1종 이상 선택되며, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 또는 동시에 -, -O-, -CO-, -S-,

-SO₂-, -C(CH₃)₂- 또는 -CONH-이고, X_2 는



Y_3 는 -, -O- 또는 -CO- 이다.

<79>

상기에서 $\ell = m = n \neq 0$ 인 것은 ℓ, m 및 n 이 동시에 0이면 열가소성 폴리이미드의 흐름성

이 저하되어 라미네이션 공정의 온도가 높아지고, 속도가 저하된다. $k \geq \ell$, $k + \ell > 1.5(m+n)$

및 $k+m > 1.5(\ell+n)$ 인 것은 $k < 1$ 이거나 $k+m > 1.5(\ell+n)$ 이면 열가소성 폴리이미드의 내화화성이

저하되어 회로기판용 금속 적층판의 수지층으로 부적합하고, $k + \ell < 1.5(m+n)$ 이면 유리전이 온도

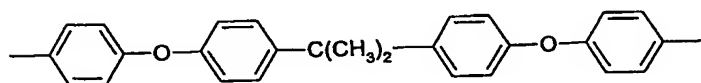
가 250℃ 이상으로 상승하여 금속과의 라미네이션이 비효율적이다. 열가소성 폴리이미드로서

더욱 바람직하게는 화학식 2a 내지 2d에서 $m, n = 0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 3인 공중합체이거나

, 화학식 2a 내지 2d의 $m, n = 0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 4인 공중합체이다.

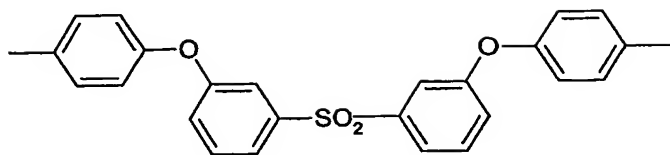
<80> [화학식 3]

<81>



82> [화학식 4]

83>



84> 본 발명에서 저열팽창성 폴리이미드의 수지층 및 열가소성 폴리이미드의 수지층을 위한 단량체는 테트라카르복시산 이무수물로서 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복시산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 4,4'-옥시디(프탈산 무수물)(4,4'-oxy di-(phthalic acid anhydride), ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복시산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenon-tetracarboxylic acid dianhydride BTDA), 및 트리멜리트산 에틸렌 글리콜 이무수물(trimellitic acid ethylene glycol dianhydride, TMEG)로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하다. 또한 방향족 디아민의으로서 1,3-페닐디아민(1,3-phenyldiamine, MPDA), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-oxi-dianiline 3,4'-ODA), 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(4,4'-diaminobenzanilid, DABA),

85> 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐(3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl, HAB), 1,4-디(4-아미노페닐)부탄(1,4-di(4-aminophenyl)butane, DAPB), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, APB), 4,4'-(1,3-페닐렌 디이소프로필리덴)디아닐린(4,4'-(1,3-phenylene diisopropylidene)dianiline, PDPDA), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, BAPP), 및 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰 비스([4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (BAPSM)로 이루어진 군으로부터 1 종 이상이 선택될 수 있다.

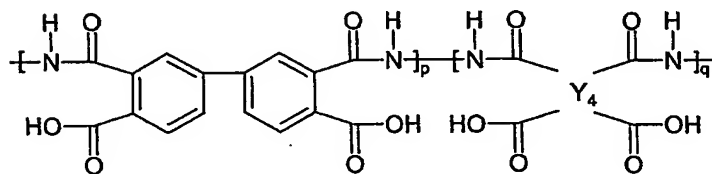
<86> 본 발명의 금속층들은 구리로 이루어짐이 바람직하다.

<87> 또한, 본 발명은 양면 금속층의 일단면을 이루는 금속박 위에 열팽창 계수가 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 저열팽창성 폴리이미드의 전구체와 열가소성 폴리이미드의 전구체를 동시에 또는 순차적으로 도포한 후, 건조 및 경화시켜 금속박층, 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층 순서로 적층된 단면 금속 적층체의 열가소성 폴리이미드의 수지층 표면에 양면 금속층의 다른 일단면을 이루는 금속박으로 라미네이션시키는 것을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법을 제공한다.

<88> 즉, 저열팽창성 폴리이미드의 수지층을 제조하기 위하여 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산을 유기용매로 용해하여 폴리아믹산 용액을 준비한다. 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 5임이 바람직하다.

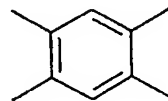
<89> [화학식 5]

<90>



<91>

상기 화학식 5에서 $p > 1$, $q > 0$ 및 $p/q = 0.4 \sim 2.5$ 이고, Y_4 는



<92>

또는 , Y_5 는 -, -O- 또는 -CO-이다.

<93>

또한, 폴리아믹산은 전체 용액 중에 10 내지 30중량%가 바람직한데, 10중량% 미만에서는 불필요한 용매의 사용이 많아지고, 30중량%를 초과하는 경우에는 용액의 점도가 지나치게 높

아저서 균일한 도포를 할 수 없다. 상기 유기용매로는 알코올, 에테르, 케톤, 아미드, 일산화황 등과 같이 극성기를 지닌 용매가 바람직하다. 구체적인 예로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드(DMA), 및 디메틸 설펍사이드(DMSO)로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

<94> 또한, 도포나 경화를 용이하게 하기 위하여 또는 기타 물성을 향상시키기 위하여 소포제, 젤방지제, 경화촉진제 등과 같은 첨가제를 더 추가할 수 있다.

<95> 상기와 같이 준비된 폴리아믹산 용액을 다이 코터(die coater), 콤마 코터(comma coater), 리버스 콤마 코터 (reverse comma coater), 그라비아 코터 (gravure coater) 등으로 도포하는데, 건조 및 경화 후의 두께가 15 내지 50 μ m인 것이 본 발명에 적합하다.

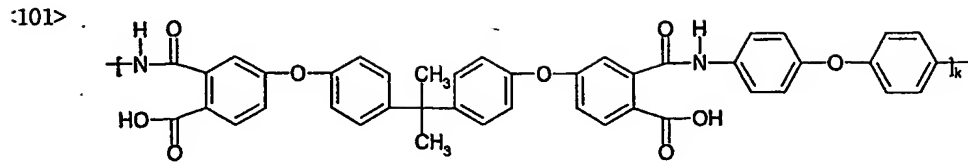
<96> 상기와 같이 도포한 후 용매의 비점보다 낮은 온도의 아치형 오븐(arch type oven), 플로팅형 오븐 (floating type oven)등에서 건조시킨다.

<97> 열가소성 폴리이미드의 수지층을 제조하기 위하여 열가소성 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산을 유기 용매로 용해하여 폴리아믹산 용액을 준비한다. 준비된 폴리아믹산 용액을 다이 코터, 콤마 코터, 리버스 콤마 코터, 그라비아 코터 등으로 건조 경화 후의 두께가 1 내지 5 μ m 이 되도록 도포하고 용매의 비점보다 낮은 온도의 아치형 오븐, 플로팅형 오븐 (floating type oven) 등에서 건조시킨다. 상기 폴리아믹산 용액을 제조하는 방법은 저팽창성 폴리이미드의 경우와 같다.

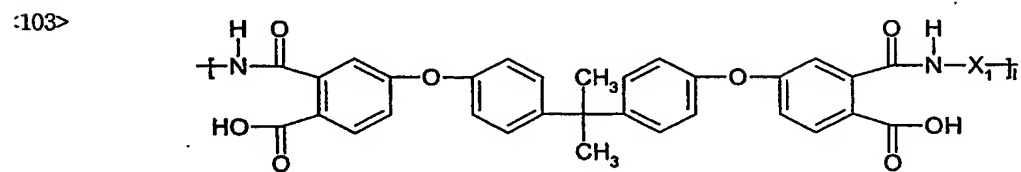
<98> 상기 열가소성 폴리이미드의 유리전이온도는 200 내지 250 $^{\circ}$ C가 바람직하다.

<99> 상기 열가소성 폴리이미드의 전구체는 하기 화학식 6a, 화학식 6b, 화학식 6c, 및 화학식 6d를 포함하는 공중합체가 바람직하다.

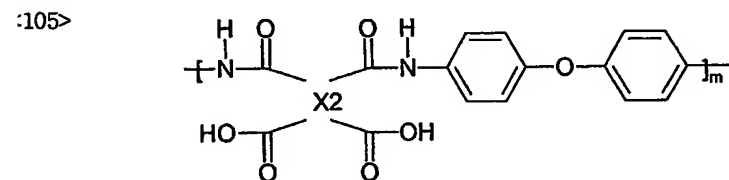
:100> [화학식 6a]



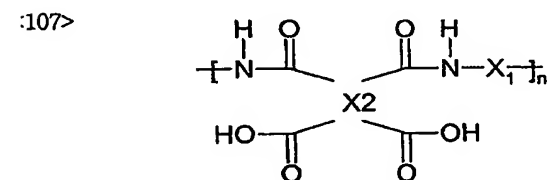
:102> [화학식 6b]



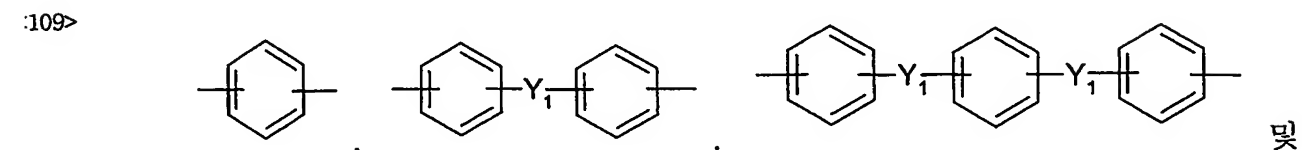
:104> [화학식 6c]



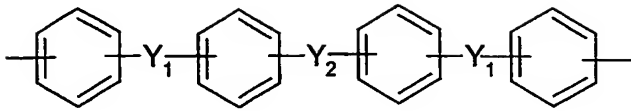
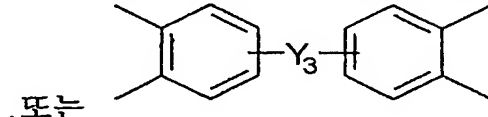
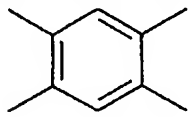
:106> [화학식 6d]



:108> 상기 화학식 6a 내지 6d에서 $k \geq 1$, $\ell, m, n \geq 0$, $\ell = m = n \neq 0$, $k \geq \ell$, $k + \ell > 1.5(m + n)$ 및 $k + m > 1.5(\ell + n)$ 이고, X_1 은



<110>

로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, Y₁ 및Y₂는 각각 또는 독립적으로 -, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -CONH-이고, X₂는, 또는 이며, Y₃는 -, -O- 또는 -CO- 이다.

<111>

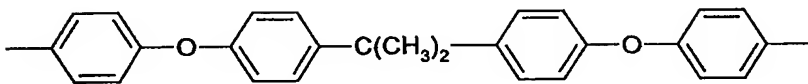
상기 열가소성 폴리이미드로서 더욱 바람직하게는 화학식 6a 내지 6d에서 m, n=0이고,

X₁이 하기 화학식 7인 공중합체이거나, m, n=0이고, X₁이 하기 화학식 8인 공중합체이다.

<112>

[화학식 7]

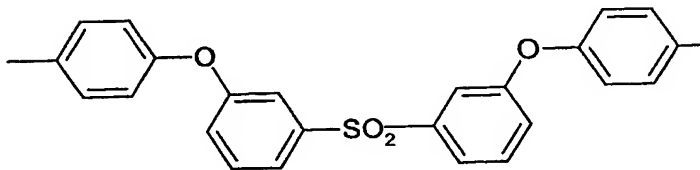
<113>



<114>

[화학식 8]

<115>



<116>

또는, 저열팽창성 폴리이미드의 전구체 용액과 열가소성 폴리이미드의 전구체 용액을 다

이 코터를 이용하여 동시에 도포한 후 건조시킬 수도 있다.

<117>

상기와 같이 금속박의 일단면에 저열팽창성 및 열가소성 폴리이미드 전구체를 도포 및

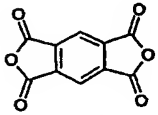
건조시킨 후 350℃의 온도까지 승온하여 경화시키는데, 상기 경화는 질소 분위기나 진공하의

오븐에서 서서히 승온하여 경화시키거나, 질소 분위기에서 연속적으로 고온을 통과시켜 경화시

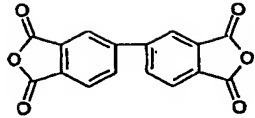
킬 수 있다.

- <118> 상기와 같은 경화 중에는 수분이 발생하며, 발생한 수분을 제거하기 위해서 경화가 모두 완료된 후에 비로서, 양면 금속층의 다른 일단면을 이루는 금속박으로 라미네이션시킨다.
- <119> 도 1은 본 발명에 따른 양면 금속 적층판의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다. 도 1에 나타낸 바와 같이 금속박층(1), 저열팽창성 폴리이미드의 수지층(2), 열가소성 폴리이미드의 수지층(3) 순서로 적층된 단면 금속 적층체의 열가소성 폴리이미드의 수지층 표면에 양면 금속층의 다른 일단면을 이루는 금속박(4)을 배치타입의 프레스, 롤 가압식의 연속공정을 통하여 라미네이션한다. 상기 라미네이션은 300 내지 350℃의 온도에서 하는 것이 바람직하다. 300℃ 미만에서는 열가소성 폴리이미드의 흐름성이 작아서 라미네이션을 하더라도 원하는 접착력을 얻을 수 없고, 350℃를 초과하는 경우에는 금속박에 주름이 생성되기 쉽다.
- <120> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <121> 한편, 실시예 및 비교예에서 사용한 단량체들의 구조는 하기와 같다.

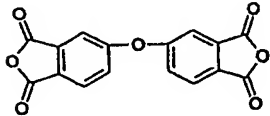
<122>



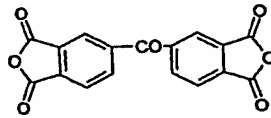
PMDA: 피로멜리트산 이무수물



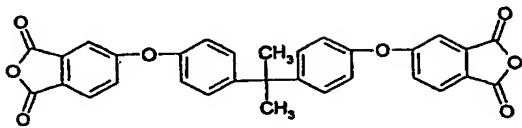
BPDA: 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복시산 이무수물



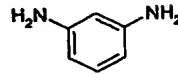
ODPA: 4,4'-옥시디(프람산 무수물)



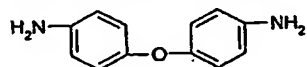
BTDA: 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복시산 이무수물



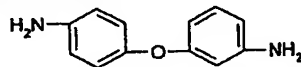
BPADA: 비스페놀에이 이무수물



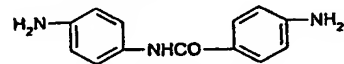
mPDA: m-페닐디아민



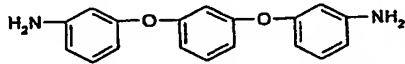
ODA: 옥시디아닐린



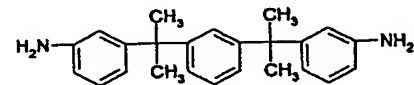
3,4'-ODA: 3,4'-옥시디아닐린



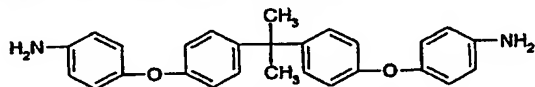
4,4'-디아미노벤즈아닐리드



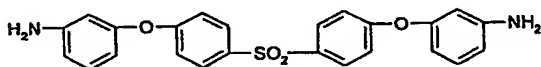
APB: 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠



PDPDA: 4,4'-(1,3-페닐렌 디이소프로필리덴)디아닐린



BAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판



BAPSM: 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰

<123> [실시예 1]

<124> 저열팽창성 폴리이미드 전구체를 얻기 위하여 질소 분위기의 플라스크내에 500ml의 N-메틸-2-피롤리돈 용매를 투입한 후 7.843 g의 m-PDA와 33.887g의 4,4'-ODA를 투입하여 모두 용해시켰다. 용해 후 0℃로 유지하면서 21.339 g의 BPDA와 36.930g의 PMDA를 투입하여 24시간 동안 교반함으로서 중합반응을 완결시켰다.

- <125> 한편, 열가소성 폴리이미드 전구체를 얻기 위하여 질소 분위기의 플라스크내에 500ml의 N-메틸-2-피롤리돈 용매를 투입한 후 14.625g의 ODA와 18.054g의 m-PDA를 투입하여 모두 용해시켰다. 용해 후 0℃로 유지하면서 117.321g의 BPADA를 투입하여 24시간 동안 교반함으로서 중합반응을 완결시켰다.
- <126> 중합된 저열팽창성 폴리이미드 전구체를 리버스 코마 코터(reverse comma coater)로 최종 경화 후의 두께가 23 μ m가 되도록 12 μ m 두께의 동박에 도포하고, 140℃에서 7분동안 건조시켰다. 건조시킨 후 저열팽창성 폴리이미드 전구체가 도포된 동박 위에 중합된 열가소성 폴리이미드 전구체를 최종 경화 후의 두께가 2 μ m이 되도록 도포한 후 140℃에서 건조시키고 180℃에서 20분, 250℃에서 4분, 350℃에서 8분 동안 연속적으로 고온을 통과시켜 경화시킨 후 서서히 냉각시켜 동박의 단면에 저열팽창성 폴리이미드 및 열가소성 폴리이미드가 차례로 적층된 단면 적층판을 제조하였다.
- <127> 제조된 단면 적층판을 라미네이터로 320℃의 온도와 15kg/cm의 압력으로 준비된 다른 동박으로 라미네이션시킴으로서 동박층, 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층, 다른 동박층이 차례로 적층된 양면 금속 적층판을 제조한 후 그 물성을 측정하여 표 2에 나타내었다.
- <128> [실시에 2 내지 13 및 비교예 1 내지 2]
- <129> 저열팽창성 폴리이미드의 수지층과 열가소성 폴리이미드의 수지층을 위한 단량체들의 성분, 성분비, 열팽창계수(CTE), 유리전이온도(Tg) 및 수지층의 두께를 하기 표 1과 같이 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양면 금속 적층판을 제조한 후 그 물성을 측정하여 표 2에 나타내었다. 상기 물성 중 접착력은 JIS C5016에 의거하여 측정하였고, 쉘은 가로*세로가 100*100mm인 양면 금속 적층판의 쉘 반경을 측정하였다.

<130> 【표 1】

구분			실시예													비교예	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2
저열팽창성 리미트	성분	무수	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP	BP
		폴(1)	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
		무수	PM	PM	OP	OP	BT	BT	BT	PM	PM	OP	BT	OP	BT	PM	PM
		폴(2)	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
	아민	(1)	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA	PDA
		(2)	ODA	ODA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	비(물비)	무수	30	30	30	50	50	30	30	70	70	50	50	30	30	70	70
		폴(1)															
		무수	70	70	70	50	50	70	70	30	30	50	50	70	70	30	30
		폴(2)															
	CTE	(1)	30	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		(2)	70	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		10 ⁻⁶ /℃	21	16	15	16	13	16	15	8	8	16	13	15	13	8	8
열가소성 폴리머	성분	무수	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA	BPA
		폴(1)	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
		무수	-	-	-	-	-	-	-	PM	BP	OD	BT	OD	BT	-	-
		폴(2)								DA	DA	PA	DA	PA	DA		
	아민	(1)	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA
		(2)	mPD A	3,4- ODA	DAPB	APB	PDPB A	BAPP	BAP SM	-	-	-	-	BAPP	APB	-	-
	비	무수	100	100	100	100	100	100	100	90	85	75	75	80	70	100	100
		폴(1)															
		무수	-	-	-	-	-	-	-	10	15	25	25	20	30	-	-
		폴(2)															
	Tg	(1)	60	60	90	80	70	70	80	100	100	100	100	80	70	100	100
		(2)	40	40	10	20	30	30	20	-	-	-	-	20	30	-	-
		℃	220	220	237	206	208	205	212	252	230	231	226	219	208	277	220
두께 (μm)	P11		23	21	23	22	21	22	22	19	19	21	21	22	21	19	19
	P12		2	4	2	3	4	3	3	6	6	4	4	3	4	6	6

<131>

【표 2】

구분		접착력(kg/cm)	원(cm)		
			에칭전	단면 에칭후	양면 에칭후
실 시 예	1	0.9	∞	-70	30
	2	1.1	∞	거의 편평	40
	3	1.4	∞	거의 편평	45
	4	1.3	∞	60	거의 편평
	5	1.8	∞	거의 편평	60
	6	1.5	∞	60	거의 편평
	7	1.5	∞	55	거의 편평
	8	0.6	∞	거의 편평	50
	9	0.9	∞	거의 편평	50
	10	1.2	∞	거의 편평	40
	11	1.6	∞	거의 편평	60
	12	1.4	∞	55	거의 편평
	13	1.3	∞	거의 편평	60
비교 예	1	0.1	-	40	10
	2	0.2	∞	거의 편평	50

132> 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 금속 적층판은 접착력이 우수하며, 등박을 에칭하기 전과 후에도 켄이 거의 없다.

【발명의 효과】

133> 이상에서 설명하는 바와 같이 본 발명에 의한 양면 금속 적층판은 유연성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 켄(curl)을 방지하며, 접착제의 사용 없이도 우수한 접착력으로 적층화되어 소형 전자기기의 인쇄회로기판용으로 적합하게 적용할 수 있는 유용한 발명이다.

134> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】

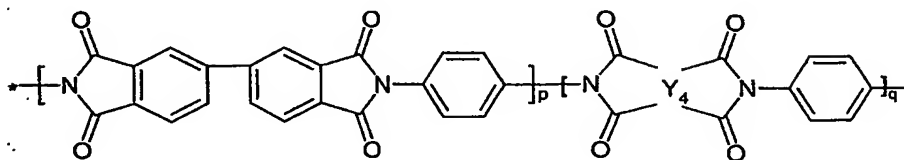
【청구항 1】

일면의 금속층, 열팽창 계수가 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층 및 다른 일면의 금속층을 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 양면 금속 적층판.

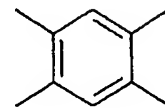
【청구항 2】

제1항에 있어서,

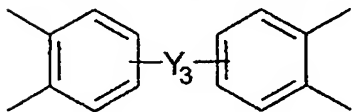
상기 저열팽창성 폴리이미드가 하기 화학식 1임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판.



상기 화학식 1에서 $p > 1$, $q > 0$ 및 $p/q = 0.4 \sim 2.5$ 이고, Y_4 는



또는



, Y_5 는 -, -O- 또는 -CO-이다.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

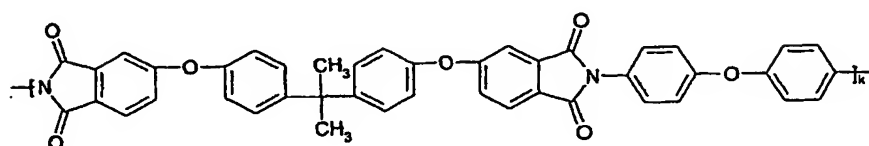
상기 열가소성 폴리이미드의 유리전이 온도가 200 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판.

【청구항 4】

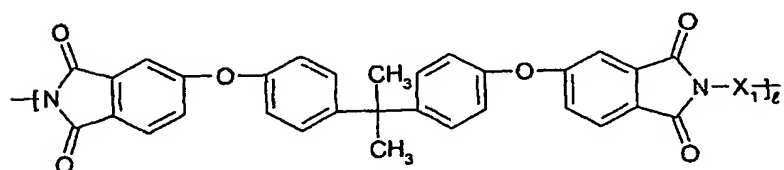
제1항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드가 하기 화학식 2a, 화학식 2b, 화학식 2c, 및 화학식 2d를 포함하는 공중합체임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판.

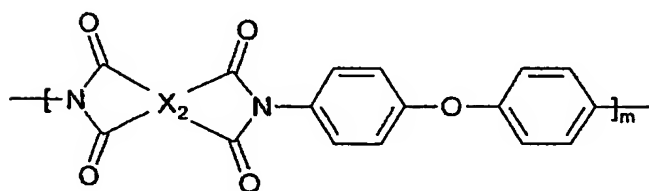
[화학식 2a]



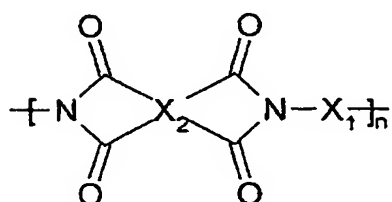
[화학식 2b]



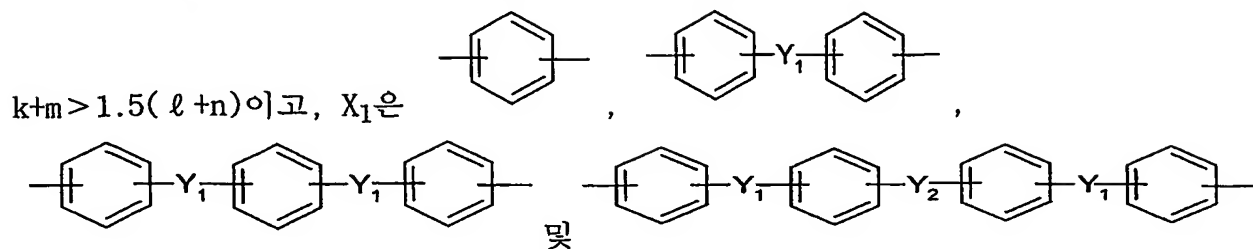
[화학식 2c]



[화학식 2d]

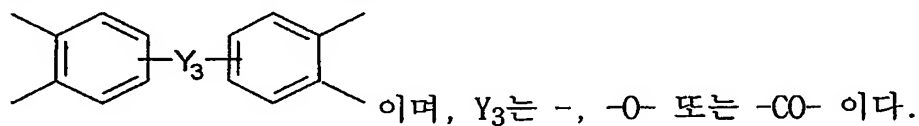


상기 화학식 2a 내지 2d에서 $k \geq 1$, $\ell, m, n \geq 0$, $\ell = m = n \neq 0$, $k \geq \ell$, $k + \ell > 1.5(m+n)$ 및



로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 또는 동시에 -, -O-,

-CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂- 또는 -CONH-이고, X_2 는

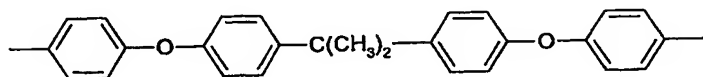


【청구항 5】

제4항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드가 화학식 2a 내지 2d에서 $m, n = 0$, X_1 이 하기 화학식 3임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판.

[화학식 3]

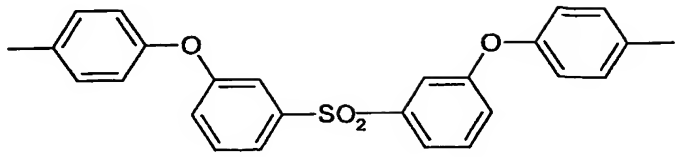


【청구항 6】

제4항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드가 화학식 2a 내지 2d에서 $m, n = 0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 4임을 특징으로 하는 금속 적층판.

[화학식 4]



【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 금속층이 구리로 이루어짐을 특징으로 하는 양면 금속 적층판.

【청구항 8】

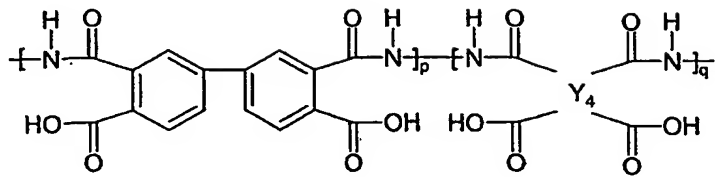
양면 금속층의 일단면을 이루는 금속박 위에 열팽창 계수가 5×10^{-6} 내지 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 저열팽창성 폴리이미드의 전구체와 열가소성 폴리이미드의 전구체를 동시에 또는 순차적으로 도포한 후, 건조 및 경화시켜 금속박층, 저열팽창성 폴리이미드의 수지층, 열가소성 폴리이미드의 수지층 순서로 적층된 단면 금속 적층체의 열가소성 폴리이미드의 수지층 표면에 양면 금속층의 다른 일단면을 이루는 금속박으로 라미네이션시키는 것을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법.

【청구항 9】

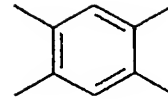
제8항에 있어서,

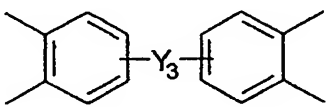
상기 저열팽창성 폴리이미드의 전구체가 하기 화학식 5임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서 $p > 1$, $q > 0$ 및 $p/q = 0.4 \sim 2.5$ 이고, Y_4 는



또는 , Y_5 는 -, -O- 또는 -CO-이다.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

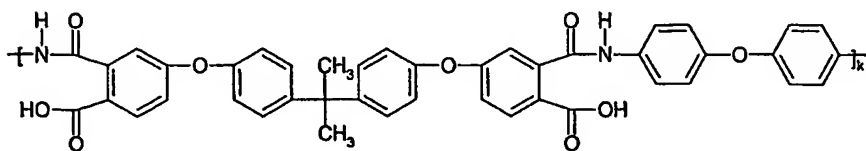
상기 열가소성 폴리이미드의 유리전이 온도가 200 내지 250℃임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법.

【청구항 11】

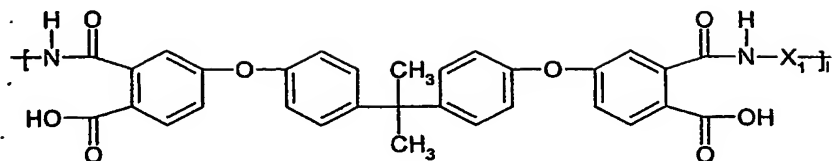
제8항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드의 전구체가 하기 화학식 6a, 화학식 6b, 화학식 6c, 및 화학식 6d를 포함하는 공중합체 수지임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법.

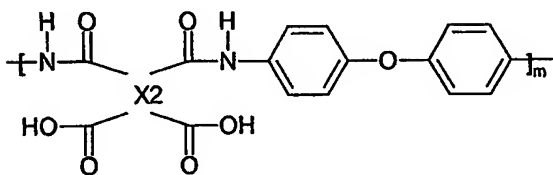
[화학식 6a]



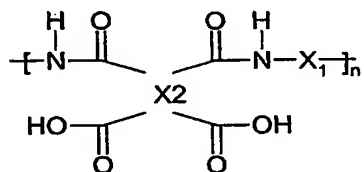
[화학식 6b]



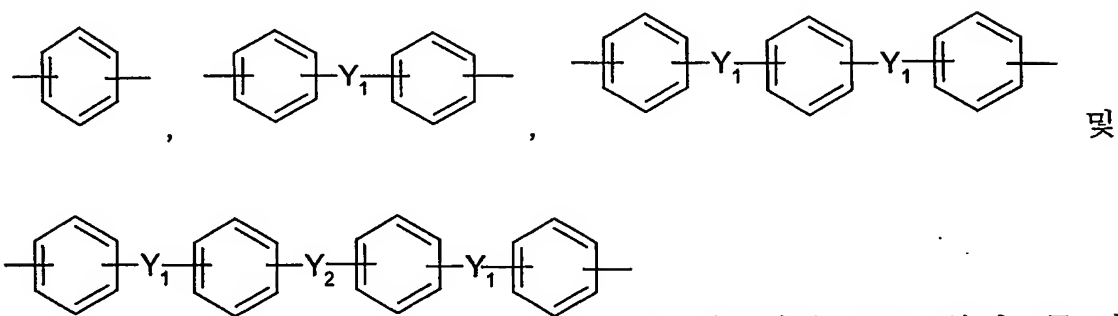
[화학식 6c]



[화학식 6d]

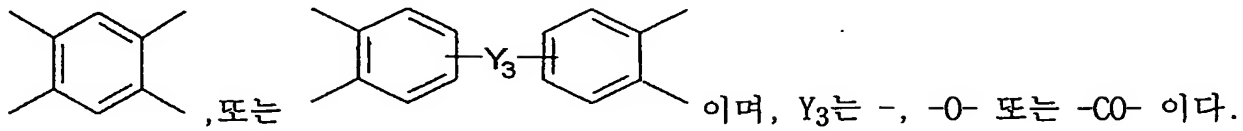


상기 화학식 6a 내지 6d에서 $k \geq 1$, $\ell, m, n \geq 0$, $\ell = m = n \neq 0$, $k \geq \ell$, $k + \ell > 1.5(m + n)$ 및 $k + m > 1.5(\ell + n)$ 이고, X_1 은



로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, Y

1 및 Y_2 는 각각 또는 독립적으로 -, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -CONH-이고, X_2 는

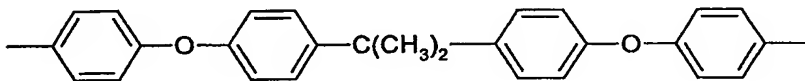


【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드의 전구체가 화학식 6a 내지 6d에서 $m, n=0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 7임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법.

[화학식 7]

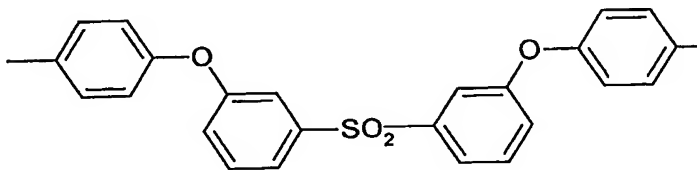


【청구항 13】

제11항에 있어서,

상기 열가소성 폴리이미드의 전구체가 화학식 6a 내지 6d에서 $m, n=0$ 이고, X_1 이 하기 화학식 8임을 특징으로 하는 양면 금속 적층판의 제조방법.

[화학식 8]



【도면】

【도 1】

